



DOI: <https://doi.org/10.15688/NBIT.jvolsu.2020.4.6>

УДК 544.723

ББК 24.5

## ВЫЯВЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ВОДЕ С ПОМОЩЬЮ НАНОСТРУКТУР

**Олеся Александровна Какорина**

Кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры информационной безопасности,  
Волгоградский государственный университет  
sefm@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Игорь Александрович Какорин**

Студент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,  
Волгоградский государственный университет  
sefm@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Александра Николаевна Панченко**

Студент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения,  
Волгоградский государственный университет  
sefm@volsu.ru  
просп. Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

**Аннотация.** В работе показана возможность адсорбции молекулы селитры на поверхности углеродных нанотрубок. Полученные результаты и применяемые методики могут быть использованы при проведении комплексных высокоэффективных экспертиз воды.

**Ключевые слова:** нанотрубки, адсорбция, молекула селитры, экспертиза воды, квантово-химические расчеты.

В жизни человека, растительного мира, животного и природы в целом вода играет чрезвычайно важную роль. Две трети поверхности планеты занимают моря и океаны. В природе вода пребывает в постоянном круговороте, на качество воды огромное влияние оказывает сельское хозяйство и промышленность. Не для кого не секрет, что для получения богатого урожая используют удобрения, основным компонентом которого является селитра. Вслед-

ствие этого в подземных водах и водоемах расположенных в непосредственной близости с полями обнаруживается селитра.

Селитра негативно влияет на организм человека, она способствует образованию опасного вещества в крови – метгемоглобина, который приводит к кислородному голоданию. Увеличение метгемоглобина до 60 % приводит к летальному исходу. Так же превышение селитры в воде становится причи-

ной отравления, нарушения в работе ЖКТ, выделительной и эндокринной системы, разрушение зубной эмали и появления кариеса. Определить селитру в воде можно путем химического анализа жидкости, а так же с помощью наноматериалов.

К наноматериалам относят структуры протяженностью менее 100 нм (нанометр,  $10^{-9}$  м) в одном из измерений. На этом уровне материалы обладают уникальными, обусловленными размерами, свойствами (химическими, адсорбционными, каталитическими, магнитными, механическими, оптическими), определяющими высокую эффективность их использования в различных областях человеческой деятельности. В настоящее время более используемыми наноматериалами являются углеродные нанотрубки.

Углеродные нанотрубки (УНТ), открытые в 1991 г. [1] – это цилиндрические макромолекулы, представляющие собой гексагональную решетку атомов углерода, закрытые с торцов половиной молекулы фуллерена.

Данные структуры обладают достаточно высоко развитой адсорбционной поверхностью, это свойство и поможет выявить присутствие селитры в воде, одновременно и провести ее очистку.

Целью работы является изучение процесса адсорбции селитры на поверхности углеродного тубулена с помощью квантово-химических расчетов с применением полуэмпирической схемы MNDO.

Задачи:

1. Определить адсорбционный центр в калиевой и натриевой селитры.
2. Установить возможность с помощью УНТ определять примесь селитры в воде.

Объект исследования: вода содержащая примесь калиевой и натриевой селитр, углеродные нанотрубки.

Предмет: использование углеродных нанотрубок для выявления селитры в водопроводной воде.

### Построение и расчет молекул калиевой и натриевой селитр

Для проведения теоретических расчетов взаимодействия углеродных нанотрубок с водой, содержащей примесь в виде селитры [4]. Необходимо было построить и выбрать оптимальную модель данной примеси. В работе рассматривалась калиевая селитра  $KNO_3$  и натриевая селитра  $NaNO_3$ . Для определения оптимальной структуры были выполнены расчеты геометрии системы с использованием полуэмпирического метода MNDO в программном пакете Gamess. Расстояние между атомами N-O составляло 1,4 Å, а между O-Me выбиралось равным 1,8 Å. Структурные формулы калиевой и натриевой селитр представлены на рисунке 1. В результате расчетов были определены геометрические особенности данной структурной единицы (см. рис. 2). Так, установлено, что оптимальные расстояния между атомами N-O равно 1,22 Å, атомами O-Na 1,9 Å, а между O-K Å 2,2.

### Исследование процесса адсорбции селитры на внешней поверхности УНТ

В качестве объекта исследования выбрана углеродная нанотрубка (6,6), которая моделировалась молекулярным кластером, расширенная элементарная ячейка (РЭЯ) которого содержала 216 атомов углерода. Расстояние между атомами углерода трубки составляет 1.4 Å. Оборванные связи на границе кластера замыкались псевдоатомами водорода. Рассмотрены два положения молекулы селитры относитель-

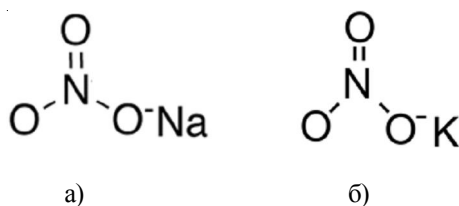


Рис. 1. Структурные формулы селитры:  
а) натриевая селитра; б) калиевая селитра

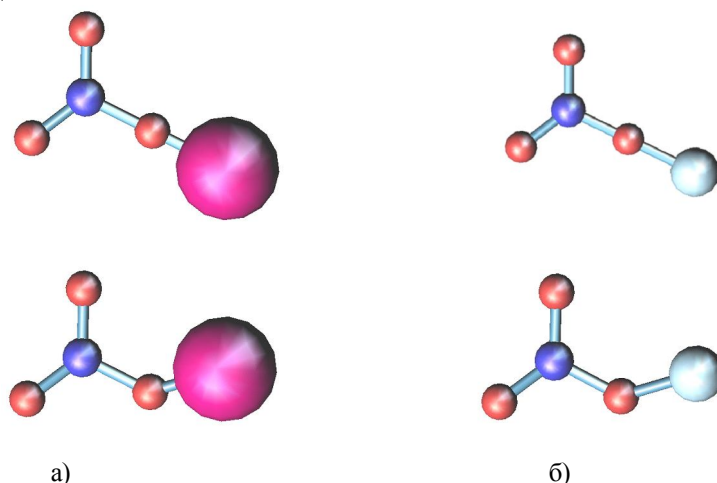


Рис. 2. Структурная формула селитры:

а) без оптимизации параметров; б) с оптимизацией параметров

но поверхности УНТ: 1) селитра ориентирована к трубке атомом металла; 2) селитра ориентирована к трубке атомами кислорода (рис. 3). Были рассмотрены два варианта ориентации молекулы: 1) над атомом углерода, 2) над центром углеродного гексагона.

#### Исследование процесса адсорбции молекулы селитры на внешней поверхности нанотрубки (6, 6) с использованием активного центра – атома металла

Рассмотрим процесс присоединения структурной единицы селитры к поверхности УНТ, используя активный центр – атом натрия или калия.

В первом варианте ориентации – над атомом углерода нанотрубки – молекула присоединялась к поверхностному атому углерода,

находящемуся примерно в середине кластера трубки, что позволило исключить влияние краевых эффектов. Процесс адсорбции моделировался пошаговым приближением молекулы селитры с шагом  $0,1 \text{ \AA}$  к атому углерода поверхности вдоль перпендикуляра, проведенного через выбранный атом С. Геометрия системы оптимизировалась на каждом шаге. Выполненные расчеты позволили построить профили потенциальной энергии процессов адсорбции для калиевой и натриевой селитр. Анализ энергетической кривой установил, что селитра адсорбируются на поверхности трубки, что подтверждается наличием минимума на энергетических кривых, иллюстрирующего факт образования химической связи между атомом структурной единицы и атомом трубки. Реализуется так называемая химическая адсорбция, расстояния адсорбции составило для калиевой селитры  $1,8 \text{ \AA}$ , а для натриевой  $1,6 \text{ \AA}$ .

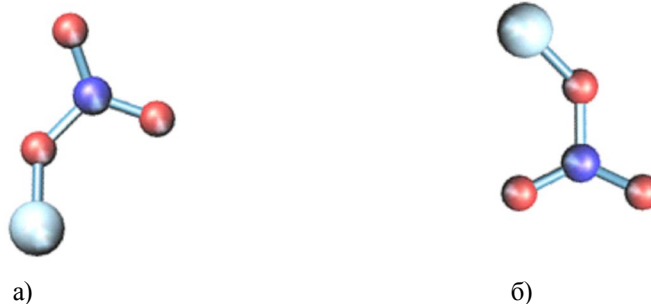


Рис. 3. Ориентация молекулы селитры относительно УНТ:

а) селитра ориентирована к трубке атомом металла; б) селитра ориентирована к трубке атомами кислорода

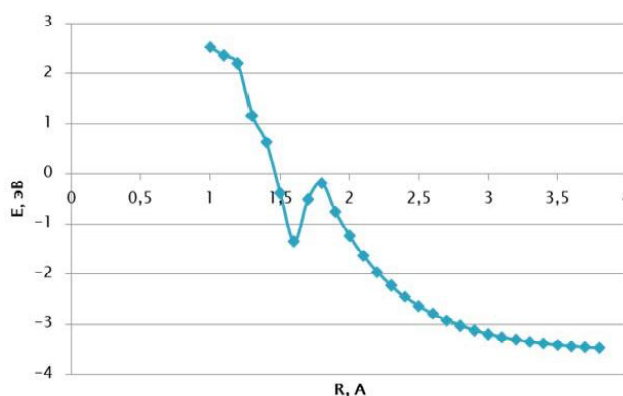
Выполненные расчеты при расположении молекулы селитры над центром углеродного гексагона позволили построить профиль энергии потенциальной энергии, как видно из графиков адсорбции селитры в этом случае не наблюдается, так как отсутствует энергетический минимум на кривой. Анализ геометрии показал, что происходит разрушение молекулы селитры, при этом атом металла попадает внутрь трубки и занимает устойчивое состояние на ее оси, при этом группа  $\text{NO}_3$  адсорбиру-

ется на поверхности трубки. Следует заметить, что для калиевой селитры наблюдается химическая адсорбция, а для натриевой физическая адсорбция. Основные характеристики процессов адсорбции молекулы селитры на внешней поверхности нанотрубки (6, 6) с использованием активного центра – атома металла представлены в таблице 1.

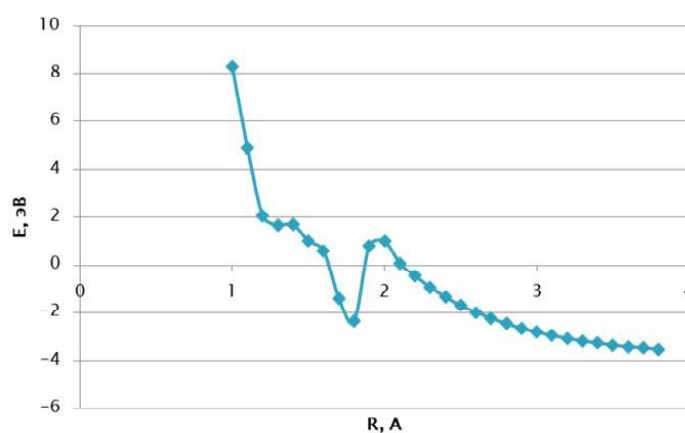
Анализ электронно-энергетического строения позволил построить одноэлектронные спектры комплекса «Селитра + УНТ» (рис. 4, 5).

Таблица 1

Вид селитры	Расположение адсорбционного центра-атома металла					
	Над атомом С			Над серединой гексагона		
	$E_{ab}$ , эВ	$E_{ад}$ , эВ	$R_{ад}$ , Å	$E_{ab}$ , эВ	$E_{ад}$ , эВ	$R_{ад}$ , Å
Натриевая	3,4	-1,34	1,6	–	–	–
Калиевая	4,7	-2,1	1,8	–	–	–



а)



б)

Рис. 4. Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия селитры с углеродной нанотрубкой (6,6) для варианта 1 взаимодействия – адсорбционный центр-атом металла – расположен над атомом углерода:  
а) натриевая селитра; б) калиевая селитра

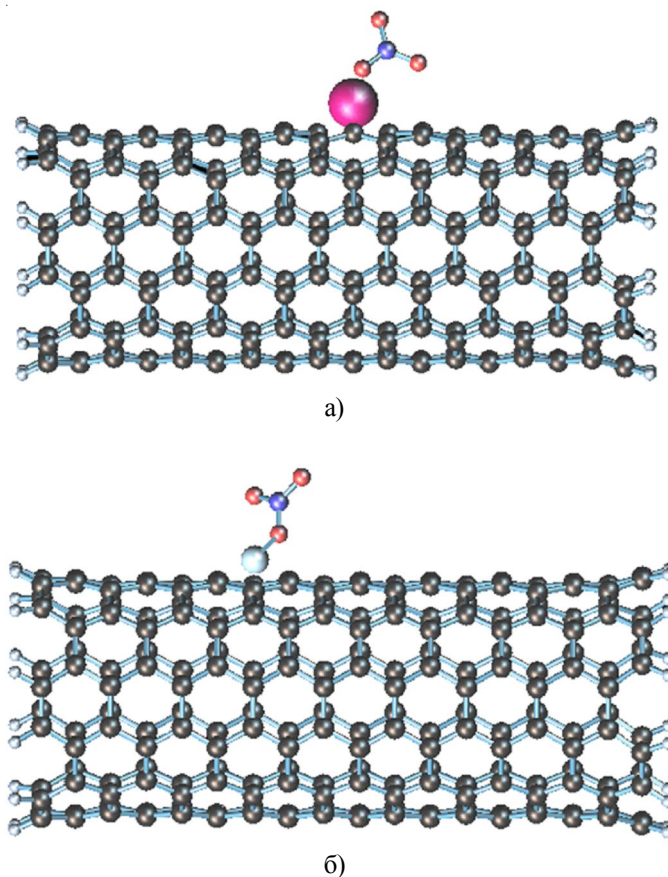


Рис. 5. Образование адсорбционного комплекса «Молекула селитры +УНТ»:  
а) натриевая селитра; б) калиевая селитра

Была определена ширина запрещенной щели  $\Delta E_g$  полученных структур как разность между энергиями верхней занятой и нижней вакантной орбиталей. Оказалось, что молекула селитры при адсорбции на поверхности углеродного тубулена приводит к уменьшению запрещенной зоны по сравнению с чистой УНТ.

#### **Исследование процесса адсорбции селитры на внешней поверхности нанотрубки (6, б) с использованием активного центра – атомы кислорода**

Далее был рассмотрен процесс присоединения селитры к поверхности УНТ, используя активный центр – атомы кислорода. Пошаговое приближение молекулы к трубке позволило построить профиль поверхности потенциальной энергии (см. рис. 6). Установлено, что молекула селитры в этом случае не адсорбируется на поверхности УНТ (см. рис. 7).

#### **Атомно-эмиссионный анализ (АЭА) воды. Подготовка образцов для АЭА**

Для проведения атомно-эмиссионного анализа было отобрано 5 образцов.

1 образец – 100 мл водопроводной воды  
2 образец – 10 мл проточной воды с растворенной в ней 0,2 г калиевой селитры.

3 образец – 10 мл проточной воды с растворенной в ней 0,2 г натриевой селитры.

4 образец – 10 мл проточной воды с растворенной в ней 0,2 г калиевой селитры, пропущенной через фильтр с углеродными нанотрубками.

5 образец – 10 мл проточной воды с растворенной в ней 0,2 г натриевой селитры, пропущенной через фильтр с углеродными нанотрубками.

Все образцы готовились при помощи выпаривания. Выпаривание пробы воды производилось при температуре не более 90–95 °С на специальной установке, состоящей из элект-

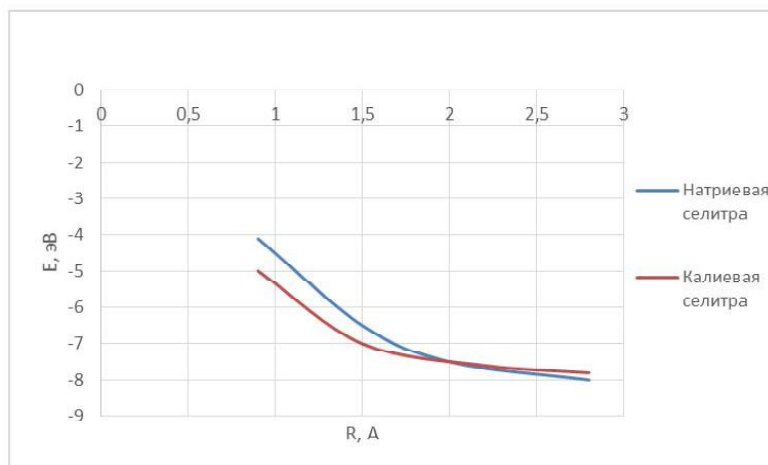


Рис. 6. Профиль поверхности потенциальной энергии взаимодействия селитры с углеродной нанотрубкой (6,6) для взаимодействия – адсорбционный центр-атомы кислорода

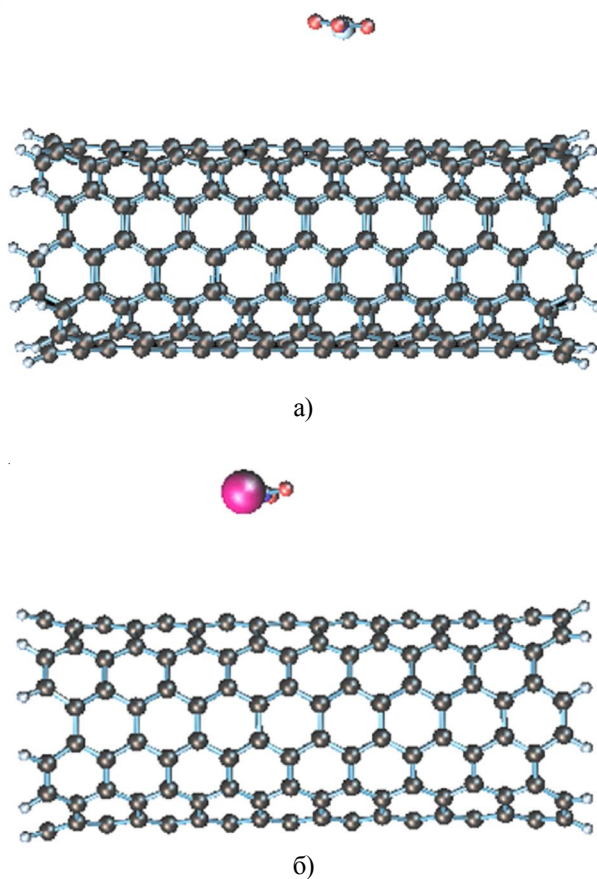


Рис. 7. Взаимодействие селитры с УНТ атомами кислорода:  
а) калиевая селитра; б) натриевая селитра

троплитки, на которую устанавливается фарфоровая чашка, в которую наливается вода [2]. После выпаривания воды в чашке остается осадок, который используется в качестве образцов для АЭА.

### Исследование воды методом атомно-эмиссионного анализ (АЭА)

Перед фокусировкой спектрографа необходимо произвести подготовку электродов

к работе. Концы железных (алюминиевых, медных, латунных) электродов заточите на конус с помощью напильника, выделенного для этих целей. Необходимо следить, чтобы поверхность пробы не оказалась загрязненной металлом, оставленным на инструменте предыдущей пробой. При заточке образцов напильниками для каждого вида продукции должен быть отдельный напильник. На заточенной поверхности не должно быть трещин и посторонних включений, так как они могут попасть в поле действия разряда и сильно исказить результаты анализа. Следят также за качеством заточки: зеркальная заточка позволяет заметно повысить воспроизводимость анализа.

### Фокусировка спектрографа

Для правильного освещения спектрографа источник света должен быть установлен строго на оптической оси коллиматора, а оптическая ось конденсорной линзы должна совпадать с его осью. Установка дуги и конденсорной линзы выполняется следующим образом [2]:

1. Установка аналитического промежутка.

Для установки необходимого аналитического промежутка (до 3 мм) в камере разряда имеется специальная оптическая система, проектирующая на экран увеличенное в 3,5 раза теневое изображение рабочих концов электродов. По изображению контролируется правильность установки противоэлектрода или степень обгорания электродов. Эта

система позволяет совместить изображение середины аналитического промежутка (оптическую ось) с перекрестием сетки экрана, расположенного на передней панели камеры разряда.

Верхний электрод устанавливается с помощью держателя верхнего электрода (рис. 8), на котором закреплены неподвижная губка 1, подвижная губка 2, быстродействующий зажим 3. Для точного вывода оси противоэлектрода на оптическую ось спектрального аппарата при использовании различных противоэлектродов 4 предусмотрен поворот колодки 5 вокруг оси рукояткой эксцентрика 6. Требуемое положение противоэлектрода фиксируется гайкой 7. Откидной упор 9 поворачивается вокруг оси 8 и может занимать два положения: рабочее, при котором площадка 13 находится на оптической оси; и нерабочее, при котором площадка отведена на 90°. Правильность рабочего положения откидного упора регулируется винтом 10. Откидной упор позволяет осуществлять быструю и точную установку рабочего конца электрода 4 от оптической оси спектрального аппарата на расстояние половины аналитического промежутка, чтобы середина промежутка находилась на оптической оси. При вращении гайки 11 с кольцом 12 ось 8 вместе с откидным упором 9 и площадкой 13 под действием пружины 14 перемещается относительно оптической оси спектрального аппарата. Отсчет производится по шкале кольца и индексу-риске на наконечнике 15.

Цена деления шкалы кольца 12 равна 0,1 мм, один оборот кольца равен 1 мм. Коль-

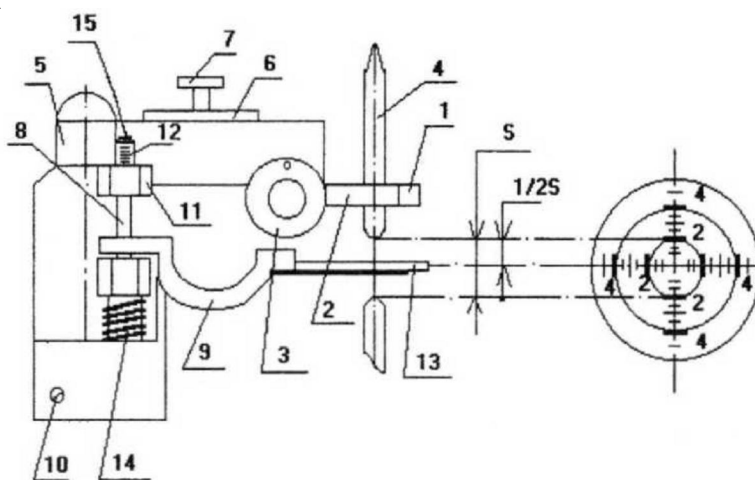


Рис. 8. Держатель верхнего электрода

цо 12 закрепляется к гайке 11 двумя винтами при нулевом положении шкалы (рабочая поверхность площадки 13 находится на оптической оси) [3]:

а) Установить верхний электрод на расстоянии 0,5S (S = 2 мм) (в качестве электродов используются железные стержни);

б) Установить нижний электрод, в котором находится исследуемый образец.

Методом ЭСА были исследованы все образцы воды и установлен элементный состав всех образцов. Основные химические элементы представлены в таблице 2.

Результаты выполненных исследований позволили установить, что после пропускания воды с примесью селитры, концентрация последней уменьшалась. Таким образом были подтверждены теоретические расчеты, показывающие возможность адсорбции селитры углеродными нанотрубками.

### Основные результаты и выводы

1. Квантово-химические расчеты установили возможность адсорбции молекулы селитры на поверхности УНТ.

2. Атомно-эмиссионный анализ позволил установить, что при взаимодействии воды, содержащей примесь селитры с углеродными наноструктурами, количество данного вещества уменьшается.

3. Выполненные расчеты установили, что образовавшиеся адсорбционные комплексы «УНТ + селитра» обладают различными электронно-энергетическими характеристиками по сравнению с чистыми тубуленами. Это проявляется в изменении ширины запрещен-

ной зоны, что как раз и позволяет выявить данную примесь в воде.

4. Полученные результаты и применяемые методики могут быть использованы при проведении комплексных высокоэффективных экспертиз воды.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячков, П. Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П. Н. Дьячков. – М. : Бинум, 2006. – 293 с.
2. Запороцкова, И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: Структура и электронные свойства : монография / И. В. Запороцкова. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2009. – 490 с.
3. Эварестов, Р. А. Квантово-химические методы в теории твердого тела / Р. А. Эварестов. – Ленинград : ЛГУ, 1982. – 280 с.
4. Li., Quan-long. Исследование очищенных многостеночных углеродных нанотрубок в качестве сорбента твердофазной экстракции для предконцентрирования органофосфорных пестицидов из водных образцов / Quan-long Li , Dong-xing Yuan // Xiamen daxue xuebao. Ziran kexue ban = J. Xiamen Univ. Natur. Sci. – 2004. – Vol. 43, № 4. – С. 531–536.

### REFERENCES

1. D'yachkov P.N. *Uglerodnye nanotrubki: stroenie, svojstva, primeneniya* [Carbon Nanotubes: Structure, Properties, applications]. Moscow, Binom Publ., 2006. 293 p.
2. Zaporockova, I.V. *Uglerodnye i neuglerodnye nanomaterialy i kompozitnye struktury na ih osnove: Struktura i elektronnye svojstva* [Carbon and Non-Carbon Nanomaterials and Composite Structures

Таблица 2

Элементный состав образцов

№	Образец	Элементный состав
1	Водопроводная вода	Ti, Ni, Zr, Co, Re, Sc, Ge
2	Раствор KNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	K, Ge, Ca, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, Nb, As, Hf, Sn, Pr, Pt, Pb, Sc, Sb, Ta, Tb, Hg, Hf, Tl, Ti, P, Zr, Zn
3	Раствор NaNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	Be, V, Bi, W, Gd, Ge, Au, Cd, Ca, Co, Re, Rh, U, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, Na, Nb, Ni, Sn, Pr, Pt, Pb, Sc, Sr, Sb, Te, Ta, Th, Hg, Hf, Tl, Ti, P, Cr, Zn
4	Раствор KNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O после УНТ	Ge, Ca, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, Nb, As, Hf, Sn, Pr, Pt, Pb, Sc, Sb, Ta, Th, Hg, Hf, Tl, Ti, P, Zr, Zn
5	Раствор NaNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O после УНТ	Be, V, Bi, W, Gd, Ge, Au, Cd, Ca, Co, Re, Rh, U, Si, Mg, Mn, Cu, Mo, Nb, Ni, Sn, Pr, Pt, Pb, Sc, Sr, Sb, Te, Ta, Th, Hg, Hf, Tl, Ti, P, Cr, Zn



Based on Them: Structure and Electronic Properties]. Volgograd, Izd-vo VolGU, 2009. 490 p.

3. Evarestov R.A. *Kvantovo-himicheskie metody v teorii tverdogo tela* [Quantum Chemical Methods in Solid State Theory]. Leningrad, LGU, 1982. 280 p.

4. Li Quan-long, Yuan Dong-xing. Issledovanie ochishchennyh mnogostenochnyh uglerodnyh

nanotrubok v kachestve sorbenta tverdogaznoj ekstrakcii dlya predkonzentrirovaniya organofosfornyh pesticidov iz vodnyh obrazcov [Study of Purified Multi-Wall Carbon Nanotubes as a Solid-Phase Extraction Sorbent for the Preconcentration of Organophosphoric Pesticides from Water Samples]. *Xiamen daxue xuebao. Ziran kexue ban = J. Xiamen Univ. Natur. Sci.*, 2004, vol. 43, no. 4, pp. 531-536.

## DETECTION OF IMPURITIES IN WATER USING NANOSTRUCTURES

**Olesia A. Kakorina**

Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,  
Department of Information Security,  
Volgograd State University  
sefm@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Igor A. Kakorin**

Student, Department of Forensic Science and Physical Materials Science,  
Volgograd State University  
sefm@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Alexandra N. Panchenko**

Student, Department of Forensic Science and Physical Materials Science,  
Volgograd State University  
sefm@volsu.ru  
Prosp. Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

**Abstract.** Saltpeter negatively affects the human body, it contributes to the formation of a dangerous substance in the blood – methemoglobin, which leads to oxygen starvation. An increase in methemoglobin up to 60% leads to a fatal outcome. Also, the excess of saltpeter in water causes poisoning, disorders of the gastrointestinal tract, excretory and endocrine systems, the destruction of tooth enamel and the appearance of caries. Saltpeter can be determined in water by chemical analysis of the liquid, as well as using nanomaterials. These structures have a sufficiently highly developed adsorption surface, this property helps to detect the presence of saltpeter in water, and at the same time to clean it. The results of the studies made it possible to establish that after passing water with an admixture of saltpeter, the concentration of the latter decreased. Thus, the theoretical calculations showing the possibility of saltpeter adsorption by carbon nanotubes were confirmed. The obtained results and the applied methods can be used in conducting complex high-performance water examinations.

**Key words:** nanotubes, adsorption, saltpeter molecule, water analysis, quantum chemical calculations.